

**Hardening agents and process for preparing epoxy resin polyadducts.****Patent number:** EP0003479**Publication date:** 1979-08-22**Inventor:** GOEKE ULRICH; RICHTER MICHAEL DR**Applicant:** SCHERING AG (DE)**Classification:****- international:** C08G59/62; C08L63/00; C08G59/00; C08L63/00;  
(IPC1-7): C08G59/62**- european:** C08G59/62B2; C08L63/00**Application number:** EP19780101778 19781220**Priority number(s):** DE19782805853 19780211; DE19782823682 19780531**Also published as:**US4269742 (A1)  
EP0003479 (B1)  
IE790242L (L)  
IE47829 (B)**Cited documents:**US3701640  
GB1212276  
CA662682  
FR2193852[Report a data error here](#)

Abstract not available for EP0003479

Abstract of corresponding document: **US4269742**

Amine compounds, adaptable to use as a hardener for epoxy compounds, prepared by the reaction, with amine exchange and liberation of secondary amine, of a Mannich base and a member selected from the group consisting of aminoamides, aminoimidazolines, aminoamides containing an imidazoline group, and polyamines, said Mannich base being prepared by reacting formaldehyde, a monophenol or polyphenol, and a secondary amine are disclosed, as are a method of making epoxy polyadducts (i.e. cured epoxy resins) by the reaction of said amine hardener compounds with an epoxy compound and the epoxy polyadducts (i.e. cured epoxy resins) so prepared.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 003 479**  
**A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78101778.5

(51) Int. Cl.2: **C 08 G 59/62**

(22) Anmeldetag: 20.12.78

(30) Priorität: 11.02.78 DE 2805853  
31.05.78 DE 2823682

(71) Anmelder: SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT Berlin  
und Bergkamen, Postfach 15, Waldstrasse 14 D-4619  
Bergkamen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 22.08.79  
Patentblatt 79/17

(72) Erfinder: Goeke, Ulrich, Hülsdunkel 13, D-4670  
Lünen (DE)  
Erfinder: Richter, Michael, Dr., Kranenkamp 2, D-4750  
Unna (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LU NL  
SE

**(54) Härtungsmittel und Verfahren zur Herstellung von Epoxid-Polyaddukten.**

(57) Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Epoxid-Polyaddukten auch bei niedrigen Härtungstemperaturen sowie die bei diesem Verfahren verwendeten modifizierten beschleunigten Härtungsmittel, welche Umsetzungsprodukte sind aus Aminoamidverbindungen und/oder Aminoimidazolinverbindungen und/oder Aminoimidazolverbindungen und/oder imidazolingruppenhaltigen Aminoamidverbindungen und/oder Polyaminverbindungen mit Mannichbasen, hergestellt durch Umsetzung von Formaldehyd und Mono- und/oder Polyphenolen und sekundären Aminen unter Aminaustausch und Abspaltung von sekundärem Amin.

**A1**

**EP 0 003 479**

- 1 -

Härtungsmittel und Verfahren zur Herstellung von  
Epoxid-Polyaddukten

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft Härtungsmittel und ein Verfahren zur Herstellung von Epoxid-Polyaddukten unter Mitverwendung von modifizierten beschleunigten Aminoamiden, Aminoimidazolinen, imidazolinhal-

5 tigen Aminoamiden und Polyaminen.

Die erfindungsgemäßen Härter ermöglichen die Herstellung von bei tiefen Temperaturen klebfrei aushärtenden Filmen.

10

Die erfindungsgemäßen Härter zeichnen sich durch eine relativ lange Topfzeit bei relativ kurzer Härtungszeit aus.

15

Als Tieftemperaturhärter für Epoxidharze werden üblicherweise beschleunigte Polyamine eingesetzt. Zu ihrer Herstellung setzt man üblicherweise Phenol oder andere aromatische Hydroxyverbindungen, Polyamin und Formaldehyd unter Wasserabspaltung ein.

Die Reaktion verläuft wenig selektiv. Abhängig vom gewählten Molverhältnis der Komponenten liegen in den so hergestellten Härtern noch 15 - 30 % unumgesetztes Phenol vor. Das freie Phenol wird bei der Amin-

- 5 Epoxid-Reaktion nicht in das Netzwerk eingebaut und liegt als extrahierbarer Bestandteil vor. Nach allgemeiner Auffassung gelten Produkte, die mehr als 5 % Phenol enthalten, als giftig und müssen als solche deklariert werden.

10

Polyaminoamide als Härter für Epoxidharze haben den Vorteil, daß die erhaltenen Filme hartelastisch sind, daß das Mischungserhältnis mit Epoxidharzen unkritisch ist und daß sie weniger toxisch und weniger flüchtig

- 15 als Polyamine sind. Ein gewisser Nachteil von Aminoamidhärtern liegt darin, daß bei tiefen Temperaturen ( $< 10^{\circ}\text{C}$ ) nur eine unvollständige Aushärtung erfolgt und daß sie bei hoher Luftfeuchte klebrige Oberflächen und trübe Filme bilden.

20

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, diese Nachteile zu überwinden und ein Mittel sowie ein Verfahren zu finden, das die klebfreie Aushärtung von Glycidylverbindungen bei tiefen Temperaturen und hohen Luftfeuchten ermöglicht und kein freies Phenol enthält.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man zur Herstellung von Epoxid-Polyaddukten das durch die Ansprüche gekennzeichnete Verfahren und die erfindungsgemäßen Härtungsmittel anwendet. Die erfindungsgemäßen Härtungsmittel sind Umsetzungsprodukte von Mannichbasen aus Phenol, sekundären Monoaminen und Formaldehyd mit Aminoamiden und/oder Polyaminen unter Aminaustausch und Abspaltung von sekundärem Amin.

- 26

Als Aminoamide, Aminoimidazoline und imidazolingruppenhaltige Aminoamide sind die als Härtungsmittel für Epoxidverbindungen zum Stand der Technik gehörenden Verbindungen, wie sie beispielsweise aus den deutschen

- 5 Patentschriften 972 757, 1 074 856, den deutschen Auslegeschriften 1 041 246, 1 089 544, 1 106 495, 1 295 869, 1 250 918, den britischen Patentschriften 803 517, 810 348, 873 224, 865 656, 956 709, der belgischen Patentschrift 593 299, der französischen  
10 Patentschrift 1 264 244, sowie den US-Patentschriften 2 705 223, 2 712 001, 2 881 194, 2 966 478, 3 002 941, 3 062 773 und 3 188 566 bekannt sind, geeignet.

Als vorteilhaft für das erfindungsgemäße Verfahren haben  
15 sich Aminoamide, Aminoimidazoline und imidazolingruppenhaltige Aminoamide erwiesen, welche hergestellt werden durch Umsetzung von

- a 1) Monocarbonsäuren, wie gradkettigen oder verzweigten  
20 Alkylcarbonsäuren mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 2 bis 4 und 16 bis 22, bevorzugt mit 18 C-Atomen, wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure sowie insbesondere die natürlichen Fettsäuren wie Stearin-, Öl-, Linol-,  
25 Linolen-, Tallölfettsäure oder
- a 2) die durch Polymerisation von ungesättigten natürlichen und synthetischen einbasischen aliphatischen Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 18 Kohlenstoffatomen, nach bekannten Methoden erhältlichen sogenannten dimeren Fettsäuren (vgl. z. B. DE-OS 1 443 938, DE-OS 1 443 968, DE-PS 2 118 702 und

DE-AS 1 280 852). Typische im Handel erhältliche polymerisierte Fettsäuren haben etwa folgende Zusammensetzung:

5	monomere Säuren	5 - 15 Gew.-%
	dimere Säuren	60 - 80 Gew.-%
	trimere und höher- funktionelle Säuren	10 - 35 Gew.-%

- 10 Es können jedoch auch Fettsäuren verwendet werden, deren trimerer und höherfunktioneller Gehalt oder deren Dimeranteil durch geeignete Destillationsverfahren angereichert worden ist oder Fettsäuren, die nach bekannten Verfahren hydriert worden
- 15 sind oder
- a 3) aus ungesättigten höheren Fettsäuren mit 16 - 22, insbesondere 18 Kohlenstoffatomen oder deren Ester mit aromatischen Vinylverbindungen durch Copolymerisation erhaltenen Carbonsäuren (z. B. GB-PS 803 517) oder
- a 4) Addukten aus ungesättigten höheren Fettsäuren oder Fettsäureestern mit ungesättigten niederen Mono- oder Dicarbonsäuren bzw. -anhydriden wie Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Acrylsäure (z. B. DE-AS 1 295 829, DE-AS 1 420 761, DE-AS 1 272 918) oder
- 30 a 5) Säuren, die durch Umsetzung von ungesättigten Fettsäuren, Kohlenmonoxid und Wasser hergestellt werden (z. B. Reppe und Kroper, Ann., 582, S. 63 - 65 (1953), DE-PS 1 006 849) oder

a 6) epoxidierten ungesättigten höheren Fettsäuren  
(z. B. DE-AS 1 041 246) oder

5 a 7) aliphatischen, hydroaromatischen, araliphaticischen und aromatischen Di- und Polycarbon-säuren mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen, insbesondere 6 bis 14 C-Atomen, wie die homologe Reihe der gesättigten Dicarbonsäuren, insbesondere Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure sowie Decamethylendicarbonsäure und Brassylsäure oder Trimethyladipinsäure (DE-OS 1 745 452) oder die in der US-PS 3 993 661 beschriebene C<sub>36</sub>-Dicarbonsäure oder als hydroaromatische Dicarbonsäuren : 1,4-Cyclohexandicarbonsäure

10 15 oder als araliphatische Dicarbonsäuren, Phenylen-diessigsäure

20 20 oder als aromatische Dicarbonsäuren, Terephthal-säure, Isophthalsäure, oder

a 8) Säuren, hergestellt durch Addition von Phenol bzw. dessen Substitutionsprodukten an ungesättigte Monocarbonsäuren (z. B. DE-OS 1 543 754) wie Hydroxyphenylstearinsäure oder 2,2-Bis-(hydroxyphenyl)-valeriansäure oder Additionsprodukte von Phenol an Polycarbonsäuren, wie dimere Fettsäure (z. B. US-PS 3 468 920) oder

30 a 9) Aminosäuren bzw. Lactamen wie ε-Aminocapron-säure oder Laurinlaktam (z. B. 1 694 958)

mit Polyaminen im Verhältnis von Aminogruppen : Carboxylgruppen von > 1.

- Im allgemeinen werden die Säuren der obengenannten Gruppen für sich für die Kondensation mit den Polyaminen eingesetzt, man kann aber auch Mischungen verwenden. Eine besondere Bedeutung in der Technik haben
- 5        die Polyaminoamide und Polyaminoimidazoline der unter a 1) und a 2) genannten monomeren bzw. polymeren Fett-  
säuren erlangt, die daher für das erfindungsgemäß Ver-  
fahren bevorzugt eingesetzt werden.
- 10      Als erfindungsgemäß verwendete Aminkomponenten zur Her-  
stellung der Komponente A) werden Polyamine wie
- aa 1) Polyäthylenpolyamine, wie Diäthylentriamin, Tri-  
äthylentetramin, Tetraäthylenpentamin  
15        (z. B. DE-OS 1 543 754) oder
- aa 2) Polypropylenpolyamin, sowie die durch Cyanäthy-  
lierung von Polyaminen, insbesondere des Äthylen-  
diamins und anschließende Hydrierung erhaltenen  
20        Polyamine (Firmenprospekt der BASF AG, 1976) oder
- aa 3) aliphatische Polyamine, wie Diaminoäthan, Diamino-  
propan, Diaminobutan, Diaminohexan, 3,3,5(3,5,5)-  
Trimethyl-1,6-diaminohexan, oder  
25        aa 4) cycloaliphatische Polyamine, wie 1-Amino-3-amino-  
methyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophoron-  
diamin), 1,4-Diaminocyclohexan (z. B.  
DE-AS 1 694 958) oder
- 30        aa 5) heterocyclische Polyamine wie N-Aminoäthyl-pipe-  
razin oder

aa 6) Polyätheramine, hergestellt durch Cyanäthylierung von Alkanolen mit mindestens 2 Hydroxylgruppen und anschließende Hydrierung, wie 1,12-Diamino-4,8-dioxadodecan

5

oder

10 Mischungen von zwei oder mehreren der unter aa 1) bis aa 6) genannten Amine eingesetzt. Erfindungsgemäß bevorzugt werden die unter aa 1) und aa 2) genannten Polyamine eingesetzt.

15 Als erfindungsgemäß mitzuverwendende Aminoamide bzw. imidazolingruppenhaltige Aminoamide sind deren Addukte mit Glycidylverbindungen, wie sie beispielsweise aus der DE-AS 1 494 524, der DE-AS 1 520 918 sowie der US-PS 2 970 971 bekannt sind, ebenfalls geeignet.

20 Als erfindungsgemäß zum Aminaustausch mit den Mannichbasen verwendete Aminkomponenten werden Polyamine wie

a 10) Polyäthylenpolyamine, wie Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin  
(z. B. DE-OS 1 543 754) oder

25

a 11) Polypropylenpolyamin, sowie die durch Cyanäthylierung von Polyaminen, insbesondere des Äthylendiamins und anschließende Hydrierung erhaltenen Polyamine (Firmenprospekt der BASF, 1976)

30 oder

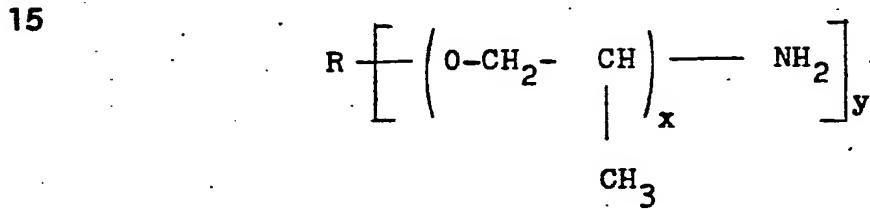
a 12) aliphatische Polyamine, wie Diaminoäthan, Diaminopropan, Neopentandiamin, Diaminobutan,

Diaminohexan, 3,3,5(3,5,5)-Trimethyl-1,6-di-  
aminohexan und/oder

a 13) cycloaliphatische Polyamine, wie 1-Amino-3-amino-  
5       methyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophoron-  
diamin), 1,4-Diaminocyclohexan (z. B. DE-AS  
1 694 958) und/oder

a 14) heterocyclische Polyamine wie N-Aminoäthyl-pipe-  
10       razin und/oder

a 15) Polyätheramine, wie 1,12-Diamino-4,8-dioxadodecan  
und/oder Polyätherpolyamine der allgemeinen For-  
mel



20       in welcher  $x > 2$ , insbesondere 2 - 20,  $y = 2,3,4$   
und R ein Kohlenwasserstoffrest mit einer Wertig-  
keit entsprechend y ist und/oder

a 16) aromatische Amine

25       oder

Mischungen von zwei oder mehreren der unter a 10) bis  
a 16) genannten Amine eingesetzt. Erfindungsgemäß be-  
30       vorzugt werden die unter a 10) und a 11) genannten  
Polyamine eingesetzt.

Die Aminaustauschreaktion erfolgt, wenn Mannichbase und Aminoamid bzw. Polyamin, gegebenenfalls unter Mitverwendung von inerten Lösungsmitteln, unter Röhren auf Temperaturen von > 100 °C, vorzugsweise von 130 °C bis 180 °C  
5 erhitzt werden. Das innerhalb von 0,5 bis 3 Stunden freiwerdende sekundäre Amin wird in eine gekühlte Vorlage destilliert. Nach gaschromatischer Analyse ist das abdestillierte Amin so rein, daß es ohne weitere Aufbereitung wieder zur Herstellung der Ausgangsmannich-  
10 base eingesetzt werden kann.

- Das sekundäre Amin muß so ausgewählt werden, daß zum eingesetzten Polyamin eine ausreichende Differenz der Siedepunkte besteht. Falls die Reaktionstemperatur  
15 über der Siedetemperatur des Polyamins liegt, muß das Reaktionsgefäß einen ausreichend wirkungsvollen Fraktionieraufsaß tragen, um Verluste an Polyamin zu vermeiden.
- 20 Als Mannichbasen im Sinne der vorstehenden Erfindung sind Umsetzungsprodukte aus Phenolen, Formaldehyd und sekundären Monoaminen zu verstehen. Als Phenole können eingesetzt werden Monophenole wie Phenol, ortho, -metha,-para-Kresol, die isomeren Xylenole, paratertiär-  
25 Butyl-Phenol, para-Nonylphenol,  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol sowie Di- und PolYPHENOLE wie Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dioxydiphenyl, 4,4'-Dioxydiphenyläther, 4,4'-Dioxydiphenylsulfon, 4,4'-Dioxydiphenylmethan,

Bisphenol A, sowie die als Novolake bezeichneten Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd.

Als sekundäre Amine können eingesetzt werden: Dimethylamin, Diäthylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Piperidin, Pyrrolidin, Morpholin und Methylpiperazin.

Eine umfassende Aufzählung der einsetzbaren Phenole und Amine findet sich in M. Tramontini, Syntheses 10 1973, S. 703. Bezuglich Herstellung der Mannichbasen wird ebenfalls auf diese Literaturstelle verwiesen.

Die Molmengen Formaldehyd und Amin pro Mol Phenol richten sich nach der Anzahl der substitutionsfähigen Gruppen: Im Phenol sind es 3, im Bisphenol A 4, im para-tertiär-Butyl-Phenol 2.

Die erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Mannichbasen sind die Reaktionsprodukte aus Phenol oder Bisphenol A, 20 Formaldehyd und Dimethylamin mit 1 bis 4 tertiären Amingruppen.

Werden als Phenolkomponente Novolake eingesetzt, werden Mannichbasen mit bis zu 10 und tertiären Amingruppen erhalten.

Bei der Umsetzung der Mannichbasen mit Aminoamiden und/oder Polyaminen können alle tertiären Aminogruppen der Mannichbasen ausgetauscht werden. Die erfindungsgemäß verwendeten Härtungsmittel auf Basis von Polyaminoamiden, Aminoimidazolinen und imidazolinhaltigen Polyaminoamiden enthalten jedoch noch mindestens eine tertiäre Aminogruppe im Molekül.

- Die erfindungsgemäß verwendeten Härter können mit besonderem Vorteil eingesetzt werden, wenn bei tiefen Temperaturen und großer relativer Luftfeuchtigkeit gearbeitet werden muß. Dies ist vor allem bei Außenanwendungen im Beschichtungs- und Bausektor der Fall, wo bei Temperaturen um 5 °C bereits mit relativen Luftfeuchtigkeiten um 95 % gerechnet werden muß.
- 5 Weitere Anwendungsgebiete, auf denen die erfindungsgemäßen Härtungsmittel zur Herstellung von Epoxid-Polyaddukten mit Vorteil eingesetzt werden können, liegen im Gießharzsektor, im Klebemittelsektor sowie in der Herstellung von Laminaten.
- 10 15 Die bisher bekannten Tieftemperaturhärter aus Phenol, Polyamin und Aldehyd haben den Nachteil, daß sie im Gemisch mit üblichen Epoxidharzen auf Bisphenol A-Basis sehr kurze Verarbeitungszeiten aufweisen. Dadurch werden die Applikationsmöglichkeiten bei der Herstellung
- 20 25 lösungsmittelfreier Anstriche eingeschränkt. Eine einkomponentige Auftragung von Hand mit Pinsel oder Rolle ist erschwert. Ein überraschender Vorteil der erfindungsgemäßen Härter besteht darin, daß sie bei vergleichbarer Härtungsgeschwindigkeit wie konventionelle Mannichbasen eine deutlich längere Verarbeitungszeit besitzen. Damit sind die Verarbeitungsmöglichkeiten im Anstrichsektor erheblich verbessert.
- Ein weiterer Vorteil liegt in der Phenolfreiheit der erfindungsgemäßen Härter. Unter toxikologischen Gesichtspunkten ist dieser Vorteil bei der Giftigkeit des Phenols besonders hoch zu bewerten.

Es werden nicht nur die Handhabbarkeit und Transport ungefährlicher. Aus Duromeren, die mit konventionellen, phenolhaltigen Tieftemperaturhärtern hergestellt werden, lässt sich mit Wasser abhängig von dessen Temperatur 5 und Einwirkungsdauer eine mehr oder weniger große Menge Phenol extrahieren. Der Einsatz solcher Produkte im Trinkwasser- oder Lebensmittelbereich ist damit nicht angezeigt. Die erfindungsgemäßen Produkte sind dagegen im Trinkwasser- und Lebensmittelbereich mit Vorteil einzusetzen.

Die mit den erfindungsgemäßen Härtern erzielbare Wirkung, basierend auf deren inneren Beschleunigung, war nicht voraussehbar, da allein durch physikalische Mischungen 15 der einzelnen Komponenten keine Verbesserung in Richtung auf den gefundenen Effekt zu erzielen ist.

Die erfindungsgemäß mitverwendeten Glycidylverbindungen sind handelsübliche Produkte mit mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül, die sich von ein- und mehrwertigen, ein- und mehrkernigen Phenolen, insbesondere Bisphenolen, sowie Novolaken ableiten. Eine umfangreiche Aufzählung dieser Di- oder Polyphenole findet sich in dem Handbuch "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" von 25 A. M. Paquin, Springer Verlag, Berlin, 1958, Kapitel IV, und Lee, Neville "Handbook ob Epoxy Resins, 1967, Chapter 2.

Es können auch Mischungen von zwei und mehreren der 30 Epoxidharze untereinander verwendet werden. Bevorzugt werden Glycidylverbindungen auf Basis von Bisphenol A (4,4-Dihydroxy-diphenylpropan-2,2) mit Epoxidwerten von 0,4 bis 0,55 eingesetzt.

35 Es können auch Mischungen der Glycidylverbindungen mit sogenannten reaktiven Verdünnern, wie z. B. Monoglycidyl-

äthern von Phenolen, verwendet werden. Diese reaktiven Verdünner dienen in erster Linie zur Viskositätsreduzierung und sollten, da sie die Endeigenschaften des Duromern ungünstig beeinflussen, nur in 5 geringen Mengen mitverwendet werden.

Die beispielsweise genannten Glycidylverbindungen können sowohl für die härtbaren Kombinationen, als auch zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren mit 10 verwendeten Härtungsmittel-Epoxid-Addukte verwendet werden.

Härtungsmittel und Glycidylverbindungen werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in etwa äquivalenten Mengen, d. h. bezogen auf aktive Aminwasserstoffatome und reaktive Epoxidgruppen eingesetzt. Es ist aber auch möglich, Härtungsmittel oder Glycidylkomponente im Über- bzw. Unterschub zu verwenden. Die jeweiligen Mengen richten sich nach den gewünschten Endeigenschaften 20 des Reaktionsproduktes. Übliche katalytische oder reaktive Härter für Epoxidharze können in dem erfindungsgemäßen Verfahren mitverwendet werden.

In der Regel wird man dabei so verfahren, daß man die 25 erfindungsgemäßen Härter und die üblichen Härter in dem gewünschten Verhältnis getrennt oder als Mischung der Epoxidverbindung zusetzt.

Man kann aber auch bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Härters das Verhältnis der an der Reaktion beteiligten Komponenten so wählen, daß in der Reaktionsmischung neben dem erfindungsgemäßen Härter noch die Komponente vorliegt, die als Co-Härter fungieren soll. 30

Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Härtungsmittel liegt in ihrem ausgezeichneten Härtungsverhalten bei Temperaturen um etwa 5 °C und hohen relativen Luftfeuchtigkeitswerten bei ca. 95 %. Dies schließt eine

- 5 Verwendung bei Raum- oder erhöhten Temperaturen, allein oder unter Mitverwendung auf diesem Gebiet gebräuchlicher Härter, insbesondere der Amin- oder Aminoamidhärter, nicht aus.
- 10 Je nach Anwendungsgebiet und Verwendungszweck können in den erfindungsgemäßen Epoxidharz/Härtungsmittel-Mischungen anorganische und/oder organische Zusätze wie feinteilige Sande, Talk, Kieselsäure, Tonerde, Metalle oder Metallverbindungen in Span- und Pulverform, thixotropierende Mittel, faserartige Stoffe wie z. B. Asbest und Glasstapelfasern, Pigmente, flammverzögernde Stoffe, Lösungsmittel, Farbstoffe, Weichmacher, Bitumen, Mineralöle, zugesetzt werden.
- 15
- 20 Der in den nachfolgenden Beispielen als Maß für die Verarbeitungszeit angegebene Tecamwert wird folgendermaßen gemessen: Eine Glycidylverbindung auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 190 und der erfindungsgemäß verwendete Härter werden gesondert auf 23 °C temperiert und dann in stöchiometrischen Mengen gemischt. Für die Beispiele 1 bis 15 wird von 250 g, für die Beispiele 16 - 25 wird von 110 g dieser Mischung bei 23 °C die offene Zeit nach Tecam bestimmt.
- 25

Beispiel 1

400 g eines auf Basis monomerer Fettsäure und Triäthylen-tetramin hergestellten imidazolinhaltigen Aminoamids mit  
5 der Aminzahl 375 werden mit 265 g (1 Mol) Tri-(dimethylaminomethyl)-phenol (im folgenden DMP 30 abgekürzt) auf 145 °C erhitzt. Nach 90 Minuten haben sich 45 g (1 Mol) Dimethylamin abgespalten. Die Reaktion wird abgebrochen.  
Es resultiert ein Produkt mit folgenden Kennzahlen:

10

Aminzahl	323
Visk. 25 °C	8,1 Pa . s

Beispiel 2

15

240 g Aminoamid wie in Beispiel 1 mit der Aminzahl 375 werden mit 80 g (0,3 Mol) DMP 30 auf ca. 145 °C erhitzt. Nachdem sich 27 g (0,6 Mol) Dimethylamin abgespalten haben (ca. 40 Min.), wird die Reaktion abgebrochen. Das  
20 resultierende Produkt hat folgende Kenndaten:

Aminzahl	344
Visk. 25 °C	11,2 Pa . s

25 Beispiel 3

240 g Aminoamid wie in Beispiel 1 werden mit 53 g (0,2 Mol) DMP 30 umgesetzt. Nach 2 Stunden haben sich 27 g (0,6 Mol) Dimethylamin abgespalten. Das resultierende  
30 Produkt hat folgende Kennzahlen:

Aminzahl	385
Visk. 25 °C	22,9 Pa . s

Beispiel 4

200 g eines auf Basis dimerer Fettsäure und Triäthylen-tetramin hergestellten Aminoamids mit der Aminzahl 385 werden mit 37 g (0,14 Mol) DMP 30 auf 140 °C erhitzt. Nach 20 Minuten (abgespaltene Menge) Dimethylamin 10 g (0,22 Mol) wird die Reaktion abgebrochen. Das resultierende Produkt hat die Kenndaten:

10	Aminzahl	372
	Visk. 75 °C	14,4 Pa . s

Beispiel 5

15 200 g eines auf Basis C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> Monocarbonsäure und Tetraäthylenpentamin hergestellten Aminoamids mit der Aminzahl 460 werden ca. 30 Minuten mit 132 g (0,5 Mol) DMP 30 auf 140 °C erhitzt. Nachdem 23 g (0,5 Mol) Dimethylamin abdestilliert sind, wird die Reaktion abgebrochen. Das resultierende Produkt hat folgende Kenndaten:

25	Aminzahl	418
	Visk. 25 °C	62,4 Pa . s

Beispiel 6

180 g eines handelsüblichen Aminoamids auf Basis styrolisierter Fettsäure mit einer Aminzahl von 425 werden 30 mit 133 g (0,5 Mol) DMP 30 auf 145 °C erhitzt. Nach 15 Minuten haben sich 23 g (0,5 Mol) Dimethylamin abgespalten. Die Reaktion wird abgebrochen.

Das resultierende Produkt hat die Analysenwerte:

Aminzahl	429
Visk. 25 °C	99,4 Pa . s

5

Beispiel 7

Es wurden 138 g eines Aminoamids aus -Aminocapronsäure und Trimethylhexamethylendiamin mit einer Aminzahl von 10 363 und einer Viskosität von 1,55 Pa . s/25 °C umgesetzt mit 26,5 g (0,1 Mol) DMP 30. Bei 140 °C spalten sich innerhalb von ca. 20 Minuten 4,5 g (0,1 Mol) Dimethylamin ab. Die Reaktion wird abgebrochen. Das resultierende Produkt hat die Analysenwerte:

15

Aminzahl	371
Visk. 25 °C	11,6 Pa . s

Beispiel 8

20

66 g (0,52 Mol) 2-Methyl-3-aminoäthylimidazolin wurden mit 92 g (0,35 Mol) DMP 30 auf 140 °C erwärmt. Innerhalb von 15 Minuten spalten sich 15,6 g (0,235 Mol) Dimethylamin ab. Nach dem Abkühlen erhält man ein 25 mittelviskoses Harz.

Aminzahl	618
Visk. 75 °C	1,1 Pa . s

30 Beispiel 9

40 g eines Aminoamids auf Basis monomerer Fettsäure und Triäthylentetramin mit einer Aminzahl von 375 werden

mit 46 g (0,1 Mol) Tetra-(dimethylaminomethyl) Bisphenol A auf 150 °C erhitzt. Innerhalb von 20 Minuten werden 4,5 g (0,1 Mol) Dimethylamin abgespalten. Das resultierende Produkt hat die Analysenwerte

5

Aminzahl	375
Visk. 75 °C	14,9 Pa . s

Beispiel 10.

10

200 g des Aminoamids wie Beispiel 9 werden mit 167 (0,5 Mol) Bis-(dimethylaminomethyl)-nonylphenol bei 150 - 170 °C umgesetzt. Nach 1 Stunde haben sich 19 g (0,42 Mol) Dimethylamin abgespalten. Die Reaktion wird 15 beendet. Das resultierende Produkt hat die Analysenwerte:

Aminzahl	263
Visk. 25 °C	4,1 Pa . s

20

Beispiel 11

220 g eines Aminoamids auf Basis C<sub>18</sub>-Monocarbonsäure, Tetraäthylenpentamin und eines Polypropylenpolyamingemisches mit einer Aminzahl von 370 werden mit 132 g (0,5 Mol) DMP 30 solange erhitzt, bis sich 24 g (0,53 Mol) Dimethylamin abgespalten haben. Nach dem Abkühlen erhält man ein Produkt mit der

30

Aminzahl	397
Visk. 25 °C	33,8 Pa . s

Beispiel 12

Es wurde ein Aminoamid aus einer durch Addition von Acrylsäure an ungesättigte Fettsäure erhaltenen Dicarbonsäure mit der Säurezahl von 290 und Triäthylentetramin hergestellt, das eine Aminzahl von 522 hat. 160 g dieses Aminoamids und 36 g (0,13 Mol) DMP 30 werden auf ca. 140 °C erhitzt. Im Verlauf von 30 Minuten spalten sich 6 g (0,13 Mol) Dimethylamin ab. Das Produkt weist die folgenden Werte auf:

Aminzahl	500
Visk. 25 °C	480 Pa . s

Beispiel 13

186 g Produkt gemäß Beispiel 1 werden mit 14 g Phenylglycidyläther zu einem Aminoamidaddukt umgesetzt.

Aminzahl	360
Visk. 25 °C	12,9 Pa . s

Beispiel 14

186 g Produkt gemäß Beispiel 1 werden mit 17 g Dianharz auf Bisphenol A-Basis mit einem Epoxid-Äquivalentgewicht von 190 zu einem Addukt umgesetzt.

Aminzahl	350
Visk.	94,3 Pa . s

30

Beispiel 15

Durch Mischung von 42,5 Gewichtsteilen des Produkts gemäß Beispiel 1, 42,5 Gewichtsteilen Aminoamid aus dimerisierter Fettsäure und Triäthylentetramin mit der

Aminzahl 390 und 15 Gewichtsteilen Benzylalkohol (Verdünner) erhält man einen Härter mit der Aminzahl 300 und der Viskosität 3,4 Pa · s/25 °C.

- 5 100 g dieses Härters werden mit 100 g Epoxidwert vom Epoxidäquivalentgewicht 190 gemischt und als dünner Film aufgetragen.

Es ergibt sich folgendes Eigenschaftsbild bei Härtung  
10 bei

Raumtemperatur

	Verlauf	gut
15	Klebrigkeit nach 1 Tag	klebfrei
	Aussehen	Glanz
	Buchholzhärte nach 1 Tag	100
	Buchholzhärte nach 7 Tagen	100
	Erichsentiefung nach 7 Tagen	7

20                   einer Temperatur von 5 °C

	Buchholzhärte nach 1 Tag	35
25	Buchholzhärte nach 7 Tagen	83

Der Film ist beständig gegen Wasser, 10%ige Natronlauge, Toluol, unbeständig gegen Methanol, Äthanol und 5%ige Essigsäure.

30                   Beispiel 16

398 g (1,5 Mol) DMP 30 und 270 g (4,5 Mol) Äthylen-diamin werden 120 °C erhitzt. Siedendes Äthylendiamin 35 wird durch einen auf 50 °C erhitzten Fraktionieraufsaetz kondensiert, Dimethylamin wird in einer Kältefalle aus-

gefroren. Nachdem 196 g (97 % d. Th.) Dimethylamin abgespalten sind (nach 5 Stunden), wird abgebrochen. Der Rückstand hat folgende Analysenwerte:  
Aminzahl 990, Viskosität bei 25 °C: 30 Pa . s.

5

Beispiel 17

87 g (0,33 Mol) DMP 30 und 204 g (1 Mol) Bis-(Amino-propoxy)butan werden 2 Stunden auf 140 °C bis 180 °C  
10 erhitzt. Nach Abspaltung von 43 g (96 % d. Th.) Dimethylamin liegt ein Produkt mit einer Aminzahl von 440, einer Viskosität bei 25 °C von 3,5 Pa . s vor.

Beispiel 18

15

265 g (1 Mol) DMP 30 und 387 g (3 Mol) N-Aminoäthyl-piperazin werden 2 Stunden auf 130 °C bis 160 °C erhitzt. Nach Abspaltung von 135 g (100 % d. Th.) Dimethylamin erhält man bei Raumtemperatur hochviskoses Produkt mit der Aminzahl 645.  
20

Beispiel 19

528 g (2,5 Mol) Bis-(dimethylaminomethyl)phenol werden  
25 mit 480 g (8,0 Mol) Äthylendiamin auf maximal 130 °C erhitzt. Es werden 336 g Destillat aufgefangen. Anschließend zieht man bei 70 °C/3 mm überschüssiges Äthylendiamin ab. Es verbleibt ein Produkt mit der Aminzahl 780 und einer Viskosität von 8,7 Pa . s bei 25 °C.  
30

Beispiel 20

105 g (0,5 Mol) Bis(dimethylaminomethyl)phenol werden mit 131 g (1 Mol) Dipropylentriamin innerhalb 2 Stunden  
35 bis auf 180 °C erhitzt. In einer nachgeschalteten Kühl-

falle hängt man 44 g (98 % d. Th.) Dimethylamin auf. Das erhaltene Produkt hat eine Aminzahl von 865 und eine Viskosität von 3,3 Pa . s bei 25 °C.

5 Beispiel 21

136 g (1 Mol) Xylylendiamin und 105 g (0,5 Mol) Bis(dimethylaminomethyl)phenol werden 1 Stunde auf 155 °C erhitzt, bis sich 44 g (98 % d. Th.) Dimethylamin abgespalten haben. Das resultierende Produkt hat eine Aminzahl von 560 und eine Viskosität von 160 Pa . s bei 25 °C.

Beispiel 22

15 137 g eines Gemisches aus Aminopropyläthylendiamin und Bis(aminopropyl)äthylendiamin werden entsprechend den vorangegangenen Beispielen mit 105 g Bis(dimethylaminomethyl)phenol umgesetzt, bis 41 g (91 % d. Th.) Dimethylamin freigesetzt sind. Das Produkt hat eine Aminzahl von 940 und eine Viskosität von 3,8 Pa . s bei 25 °C.

Beispiel 23

25 174 g (1,5 Mol) Hexamethylendiamin und 212 g (1 Mol) Bis(dimethylaminomethyl)phenol werden 40 Minuten auf 140 - 160 °C erhitzt. Nachdem 67 g (75 % d. Th.) abgespalten sind, wird die Reaktion abgebrochen. Das resultierende Produkt hat eine Viskosität von 3,0 Pa . s bei 25 °C und eine Aminzahl von 615.

Beispiel 24

306 g (1,5 Mol) 1,4-Bis(Aminopropoxyl)butan und 265 g (1 Mol) DMP 30 werden solange bei 170 °C umgesetzt  
5 (45 Minuten), bis 67 g (50 % d. Th.) Dimethylamin abgespalten sind. Das nach Unterbrechung der Reaktion erhältliche Produkt hat eine Aminzahl von 460 und eine Viskosität von 2,7 Pa . s bei 25 °C.

10 Beispiel 25

180 g eines äquimolekularen Gemisches aus Dimethylaminomethylphenols und Bis(dimethylaminomethyl)phenol werden mit 197 g (1,5 Mol) Dipropylendiamin auf maximal 15 130 °C erhitzt. Nach 2 Stunden haben sich 67 g (100 % d. Th.) Dimethylamin abgespalten. Das resultierende Produkt hat eine Aminzahl von 811 und eine Viskosität von 1,5 Pa . s bei 25 °C.

Vergleichstabelle

	Phenolgehalt %	Topfzeit Min.	Härte nach Buchholz nach 1 Tag bei 5 °C/95 % rel.Feuchte
5			
10			
15			

Vergleich A hergestellt aus 1 Mol Phenol, 3 Mol EDA und  
3 Mol Formaldehyd

20 Vergleich B hergestellt aus 1 Mol Phenol, 2 Mol EDA und  
2 Mol Formaldehyd

25 Vergleich C hergestellt aus 1 Mol Phenol, 1 Mol Dipropylentriamin und 1 Mol Formaldehyd.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Epoxid-Polyaddukten unter Formgebung durch Umsetzen von Epoxidverbindungen, die im Molekül im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe aufweisen, mit Aminoamidverbindungen und/oder Aminoimidazolinverbindungen und/oder imidazolingruppenhaltigen Aminoamidverbindungen und/oder Polyaminen, gegebenenfalls unter Mitwendung üblicher Lösungsmittel, Pigmente, Füll-, Hilfs- und Modifizierungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß als Aminoamidverbindungen und/oder Aminoimidazolinverbindungen und/oder imidazolingruppenhaltigen Aminoamidverbindungen und/oder Polyaminverbindungen Substitutionsprodukte verwendet werden, die hergestellt werden durch Umsetzung von
  - A) Aminoamidverbindungen und/oder Aminoimidazolinverbindungen und/oder imidazolingruppenhaltigen Aminoamidverbindungen und/oder Polyaminverbindungen,
  - B) Mannichbasen, hergestellt durch Umsetzung von
    - b 1) Formaldehyd und
    - b 2) Mono- und/oder PolYPHENolen und
    - b 3) sekundären Aminenunter Aminaustausch und Abspaltung von sekundärem Amin.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminoamidverbindungen und/oder Aminoimidazolinverbindungen und/oder imidazolingruppenhaltigen Aminoamidverbindungen gemäß A Kondensationsprodukte sind aus

- a 1) Monocarbonsäuren mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder
- a 2) Polymerisationsprodukten ungesättigter höherer Fettsäure mit 16 - 22 Kohlenstoffatomen und/oder
- 5 a 3) Copolymerisaten ungesättiger Fettsäuren mit 16 - 22 Kohlenstoffatomen mit aromatischen Vinylverbindungen und/oder
- a 4) Addukten aus ungesättigten Fettsäuren mit ungesättigten niederen Mono- und Dicarbonsäuren und/
- 10 oder
- a 5) Säuren, die durch Umsetzung von ungesättigten Fettsäuren mit CO und Wasser hergestellt werden und/oder
- a 6) epoxidierten ungesättigten höheren Fettsäuren und/oder
- 15 a 7) aliphatischen, hydroaromatischen, araliphatischen und aromatischen Di- und Polycarbonsäuren mit 6 - 36 Kohlenstoffatomen und/oder
- a 8) Säuren, die durch Addition von Phenolen an ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren hergestellt werden und/oder
- 20 a 9) Aminosäuren bzw. Lactamen

mit Polyaminen wie

- 25 aa 1) Polyäthylenpolyaminen und/oder
- aa 2) Polypropylenpolyaminen und/oder
- aa 3) aliphatischen Polyaminen und/oder
- aa 4) cycloaliphatischen Polyaminen und/oder
- 30 aa 5) heterocyclischen Polyaminen und/oder
- aa 6) Polyätheraminen

im Verhältnis von Aminogruppen zu Carboxylgruppen von  
> 1.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Polyamine gemäß A) Kondensationsprodukte  
sind aus

- 5      a 10) Polyäthylenpolyaminen, wie Diäthylentriamin,  
          Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin und/  
          oder
- 10     a 11) Polypropylenpolyaminen, sowie die durch Cyan-  
          äthylierung von Polyaminen, insbesondere des  
          Äthylendiamins, und anschließende Hydrierung  
          erhaltenen Polyamine und/oder
- 15     a 12) aliphatischen Polyaminen, wie Diaminoäthan,  
          Diaminopropan, Neopentandiamin, Diaminobutan,  
          Diaminohexan, 3,3,5(3,5,5)-Trimethyl-1,6-  
          diaminohexan und/oder
- 20     a 13) cycloaliphatischen Polyaminen, wie 1-Amino-3-  
          aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan  
          (Isophorondiamin), 1,4-Diaminocyclohexan und/  
          oder
- 25     a 14) heterocyclische Polyamine wie N-Aminoäthyl-  
          piperazin und/oder
- 30     a 15) Polyätheraminen, wie 1,12-Diamino-4,8-dioxa-  
          dodecan und/oder
- 35     a 16) aromatischen Aminen

25     mit Mannichbasen aus

- 30     b 1) Formaldehyd  
          b 2) Phenolen und  
          b 3) sekundären Aminen.

35     4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch ge-  
          kennzeichnet, daß die Mannichbasen B) Kondensations-  
          produkte sind aus

35     b 1) Formaldehyd und

b 2) Phenol oder 4,4'Dihydroxydiphenylpropan-2,2 und  
b 3) Dimethylamin.

5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungsprodukte aus A) und B) noch mindestens eine tertiäre Aminogruppe enthalten.
- 10 6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu den erfundungsgemäßen Härtungsmitteln übliche aminische Härtungsmittel mitverwendet werden.
- 15 7. Härtungsmittel für das Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, bestehend aus Umsetzungsprodukten aus A) und B) unter Aminaustausch und Abspaltung von sekundären Aminen.
- 20 8. Härtungsmittel gemäß Anspruch 7, wobei A) die in den Ansprüchen 2 und 3 und B) die im Anspruch 4 angegebenen näheren Bedeutungen haben.
- 25 9. Härtungsmittel gemäß den Ansprüchen 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungsprodukte aus A) und B) noch mindestens eine tertiäre Aminogruppe enthalten.
10. Härtungsmittel gemäß Anspruch 7, bestehend aus Mischungen aus Härtungsmitteln gemäß den Ansprüchen 7 bis 9 und üblichen aminischen Härtungsmitteln.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0003479  
Nummer der Anmeldung

EP 78 10 1778

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<p><u>FR - A - 2 193 852</u> (REICHHOLD)</p> <p>* Seite 3, Zeilen 8-27 *</p> <p>--</p>	1	C 08 G 59/62
A	<p><u>CA - A - 662 682</u> (DOMINION TAR)</p> <p>* Seite 2, Zeile 8 bis Seite 4, Zeile 4 *</p> <p>--</p>	1	
A	<p><u>GB - A - 1 212 276</u> (COATES)</p> <p>* Seite 1, Zeile 38 bis Seite 3, Zeile 12; Seite 4, Zeilen 14-20</p> <p>--</p>	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
A	<p><u>US - A - 3 701 640</u> (C.A. LEASE)</p> <p>* Spalte 1, Zusammenfassung *</p> <p>-----</p>	1	C 08 G 59/62 59/54 C 08 L 63/00 C 07 C 103/44
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			<p>X: von besonderer Bedeutung</p> <p>A: technologischer Hintergrund</p> <p>O: nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: kollidierende Anmeldung</p> <p>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp;: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
<p><input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort	Den Haag	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
		17-05-1979	GERARDIN

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**